

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-073921

(43)Date of publication of application : 17.03.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/033

B41N 1/12

G03F 7/00

G03F 7/027

(21)Application number : 09-191661

(71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS & CO

(22)Date of filing : 16.07.1997

(72)Inventor : FROEHLICH HELMUT H DR
SCHROEDER HANS LEANDER

(30)Priority

Priority number : 96 19628541 Priority date : 16.07.1996 Priority country : DE

(54) RADIATION SENSITIVE COMPOSITION AND RADIATION SENSITIVE RECORDING MATERIAL
CONTAINING THIS COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a printing plate for flexo graphic printing having high ozone resistance, and low degree of swelling in a printing ink containing esters by preparing a specified radial block copolymer of a polymeric, thermoplastic and elastomeric binder.

SOLUTION: A radial block copolymer represented by the formula is composed of a polymeric, thermoplastic and elastomeric binder. In the formula, A represents a polyvinyl aryl block having a weight average molecular weight of 4,000-20,000, and m, n represent 0 or 1. Plural polyvinyl aryl block A is contained in the molecular. HD represents a hydrogenated polymer block of conjugate diene having a weight average molecular weight of 10,000-100,000, Y represents a multifunctional compound, UD represent an unhydrogenated polymer block of conjugated diene having a weight average molecular weight of 1,000-80,000, x represent an integer of 1-20, z represents an integer of 1-10, and the sum of x and z is 3-30. The weight ratio of polyvinyl aryl block is 4-35%.

(A) - (HD) - Y - (UD) - (A) -

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-73921

(43)公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/033			G 0 3 F 7/033	
B 4 1 N 1/12			B 4 1 N 1/12	
G 0 3 F 7/00	5 0 2		G 0 3 F 7/00	5 0 2
7/027	5 0 2		7/027	5 0 2

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平9-191661	(71)出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ ントン、マーケット・ストリート 1007
(22)出願日	平成9年(1997) 7月16日	(72)発明者	ヘルムート フレーリッヒ ドイツ 63150 ホイゼンシュタム フー ベルツザンラーゲ 80
(31)優先権主張番号	1 9 6 2 8 5 4 1. 0	(72)発明者	ハンス・レアンダー シュレーダー ドイツ 64354 ラインハイム ケーニッ ヒスベルガー シュトラッセ 17
(32)優先日	1996年7月16日	(74)代理人	弁理士 谷 義一 (外1名)
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		

(54)【発明の名称】 放射線感受性組成物およびこの組成物を含有する放射線感受性記録材料

(57)【要約】

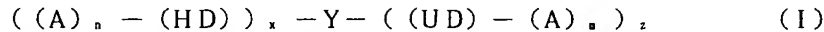
【課題】 オゾン耐性が高く、エステル類を含有する印刷インク中で膨潤する程度が少ないフレキソ印刷方法用印刷版を提供すること。

【解決手段】 放射線感受性組成物は a) 少なくとも1種のポリマー性、熱可塑性エラストマーバインダ; b) エチレン性不飽和末端基を有し付加重合可能な少なくとも1種の化合物; c) 少なくとも1種の光重合開始剤および/または光重合開始系; d) 任意的な1種または数種の助剤とを含む。このバインダは分子中に少なくとも2つのポリビニルアリール・ブロックAを含み、多官能価化合物Yに対し、共役ジエンの水素化ポリマー・ブロックHDと共役ジエンの未水素化ポリマー・ブロックUDを総数で3〜30含む。ポリビニルアリール・ブロックAの総数の重量比は4〜35%である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記を含有することを特徴とする放射線感受性組成物：

- a) 少なくとも1種のポリマー性、熱可塑性エラストマーバインダ、
- b) エチレン性不飽和末端基を有し、付加重合可能な少なくとも1種の化合物、

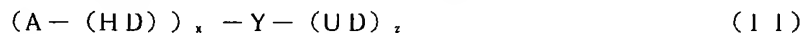


式中、Aは重量平均分子量4000～20000のポリビニルアリール・ブロックであり、

mおよびnはそれぞれ0または1であり、かつ、少なくとも2つのポリビニルアリール・ブロックAが分子中に存在しなければならず、

HDは重量平均分子量10000～100000共役ジエンの水素化ポリマー・ブロックであり、Yは多官能価化合物であり、

UDは重量平均分子量1000～80000の共役ジエンの未水素化ポリマー・ブロックであり、



式中、Aは重量平均分子量4000～20000のポリビニルアリール・ブロックであり、少なくとも2つのポリビニルアリール・ブロックが存在しなければならず、

HDは重量平均分子量10000～100000共役ジエンの水素化ポリマー・ブロックであり、Yは多官能価化合物であり、

UDは重量平均分子量1000～80000の共役ジエンの未水素化ポリマー・ブロックであり、

xは2～20の整数、zは1～10の整数であり、xとzの和は3～30であり、ポリビニルアリール・ブロックの総数の重量比は4～35%である)で表される放射状ブロック共重合体であることを特徴とする請求項1記載の放射線感受性組成物。

【請求項4】 前記式(II)において、xは2、3または4に等しく、zは1、2、3または4に等しく、かつ、xとzの和は3、4、5または6に等しいことを特徴とする請求項3記載の放射線感受性組成物。

【請求項5】 担体と、カバーホイルと、少なくとも1つの介在する光重合性層と、該担体とカバーホイルとの間の任意的な追加層とを備え、前記光重合性層の少なくとも1層が請求項1記載の放射線感受性組成物からなることを特徴とする放射線感受性記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はフレキシ印刷方法用の放射線感受性(irradiation-sensitive)重合可能印刷版の調製に適した放射線感受性組成物に関する。この方法で調製される印刷版は物理化学的性質が改善され、特にオゾン耐性が向上し、エステル類および／またはケトン類を含有する印刷インク中で膨潤度が低い。

* c) 少なくとも1種の光重合開始剤および／または光重合開始系、および

d) 任意的な1種または数種の助剤

であって、前記ポリマー性、熱可塑性エラストマーバインダは式(I)

【化1】

※ xは2～20の整数、zは1～10の整数であり、xとzの和は3～30であり、ポリビニルアリール・ブロックの総数の重量比は4～35%である。

【請求項2】 前記式(I)において、xが2、3または4に等しく、zが1、2、3または4に等しく、xとzの和が3、4、5または6に等しいことを特徴とする請求項1記載の放射線感受性組成物。

【請求項3】 前記ポリマー性熱可塑性エラストマーバインダは式(II)

【化2】



【0002】

【従来の技術】 印刷版調製用の放射線感受性記録材料は例えば欧州特許出願公開報EP-A0322585および米国特許第4,323,636号公報から公知である。このタイプの記録材料は、ともに例えばプラスチックフィルムと、放射線感受性の介在層のサンドイッチ構造からなる。この放射線感受性組成物の必須構成要素は通常次のものである：

- a) 少なくとも1種のバインダ、
- b) 少なくとも1種の負荷重合可能なエチレン性不飽和化合物、
- c) 少なくとも1種の光重合開始剤、および／または光重合開始系であって、

化学線照射時に負荷重合を開始することができるもの。この放射線感受性組成物はさらに低分子量ポリマーおよび他の助剤を含有していてもよい。

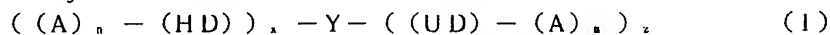
【0003】 ポリマーバインダとして熱可塑性エラストマーブロック共重合体と、付加重合可能なエチレン性不飽和化合物と、光重合開始剤および／または光重合開始系とを有する放射線感受性組成物は例えば米国特許第4,323,636号公報に開示されている。ここで用いられているポリマーバインダはポリスチレンーポリイソブレンーポリスチレン・ブロック共重合体、水素化および未水素化ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレン・ブロック共重合体である。放射線感受性組成物の成分としての放射状ブロック共重合体(radial block copolymers)は例えばWO95/08136に記載されている。

【0004】 例えば現在市販されている放射線感受性記録材料から調製されたフレキシ印刷方法用印刷版は、溶

媒および／または他の添加剤、例えばエチルアセテート、*n*-プロピルアセテート、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ブタノン（メチルエチルケトン）および／またはイソプロピルアセテート、を含有する印刷インクを用いた場合はその使用に限界がある。これらの印刷インクの例としてはいわゆる二成分インクがあり、溶媒成分としてエチルアセテート、*n*-プロピルアセテート、およびイソプロピルアセテートのようなエステル類、ならびにアセトンおよびメチルエチルケトンのようなケトン類を必ず含有している。このタイプの印刷インクが用いられるのは、例えば、LDPE（低密度ポリエチレン）、HDPE（高密度ポリエチレン）、同時押し出しポリエチレンまたはポリエステルプラスチックフィルム／フォイル、NCラッカー塗りアルミフォイル、紙およびゼルグラス（Zellglass）XSのような基体の印刷である。これらの基体は安定性の要求が高い包装材の調製、特に食品包装用に用いられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来の熱可塑性エラストマー性ポリマーをバインダとする放射線感受性記録材料で作製した印刷版をこのタイプのインクを用いた印刷に使用すると、得られた印刷物の品質が印刷実施中に、ひどい膨潤のために、劣化する。このため、インク製造者はそのようなインクを用いるときは必ずゴム印刷ブロックと組み合わせて使用するようにしばしば勤めている。しかし、そのようなゴム印刷ブロックの調製は非常に高価である。従来の印刷版の他の欠点はオゾン耐性に限界があることである。この化学剤が形成されるのは、例えば印刷基体をコロナ放電処理して印刷インクとの濡れ性（wettability）を向上させる過程であ



式中、Aは重量平均分子量4000～20000のポリビニルアリール・ブロックであり、*m*および*n*はそれぞれ0または1であり、かつ、少なくとも2つのポリビニルアリール・ブロックAが分子中に存在しなければならず、HDは重量平均分子量10000～100000共役ジエンの水素化ポリマー・ブロックであり、Yは多官能価化合物であり、UDは重量平均分子量1000～80000の共役ジエンの未水素化ポリマー・ブロックであり、*x*は2～20の整数、*z*は1～10の整数であり、*x*と*z*の和は3～30であり、ポリビニルアリール・ブロックの総数の重量比は4～35%であることを特



式中、Aは重量平均分子量4000～20000のポリビニルアリール・ブロックであり、少なくとも2つのポリビニルアリール・ブロックが存在しなければならず、HDは重量平均分子量10000～100000共役ジエンの水素化ポリマー・ブロックであり、Yは多官能価化合物であり、UDは重量平均分子量1000～80000の共役ジエンの未水素化ポリマー・ブロックであ

*る。この化学剤は印刷中および貯蔵中に従来の印刷版の安定性を制限する。別の提案がEP0326977A2になされているが、これはエチレン-プロピレン-アルカジエン三元共重合体（ターポリマー）をこのタイプの印刷版用のバインダとして用いている。しかしながら、このバインダを用いた放射線感受性組成物は印刷版に加工するのが難しく、ひいては限られた解像度しか得られず、耐摩耗性がよくないので、この印刷版は大巻の印刷物を印刷する間に役に立たなくなり、交換しなければならなくなる。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、オゾン耐性が高く、エステル類を含有する印刷インク中で膨潤する程度が少ないことで特徴づけられるフレキシソ印刷方法用印刷版を提供することである。

【0007】この目的は、本発明に従えば、下記により達成される。

【0008】すなわち、請求項1に記載の放射線感受性組成物は、

- a) 少なくとも1種のポリマー性、熱可塑性エラストマーバインダ、
 - b) エチレン性不飽和末端基を有し、付加重合可能な少なくとも1種の化合物、
 - c) 少なくとも1種の光重合開始剤および／または光重合開始系、および
 - d) 任意的な1種または数種の助剤
- であって、前記ポリマー性、熱可塑性エラストマーバインダは式（I）

【0009】

【化3】

※徴とする。

【0010】請求項2記載の放射線感受性組成物は、請求項1記載の放射線感受性組成物において、前記式（I）において、*x*が2、3または4に等しく、*z*が1、2、3または4に等しく、*x*と*z*の和が3、4、5または6に等しいことを特徴とする。

【0011】請求項3記載の放射線感受性組成物は、請求項1記載の放射線感受性組成物において、前記ポリマー性、熱可塑性エラストマーバインダは式（II）

【0012】

【化4】

（II）

り、*x*は2～20の整数、*z*は1～10の整数であり、*x*と*z*の和は3～30であり、ポリビニルアリール・ブロックの総数の重量比は4～35%である）で表される放射状ブロック共重合体であることを特徴とする。

【0013】請求項4記載の放射線感受性組成物は、請求項3記載の放射線感受性組成物において、前記式（II）において、*x*は2、3または4に等しく、*z*は1、

【0027】エチレン性不飽和を有する化合物は付加重合することができ、本発明の放射線感受性組成物に用いるのに適しているが、それらの化合物は一般に沸点が大気圧において約100℃であり、分子量が3000以下、特に2000以下である。これらの付加重合性を持つエチレン性不飽和化合物は、一般に、アクリル酸およびメタアクリル酸のエステル類、スチレンおよびその誘導体類、アクリルアミド類およびメタアクリルアミド類、並びにアリル化合物類である。これらの付加重合性を持つエチレン性不飽和化合物は1または2以上の付加重合可能なエチレン性二重結合を含有していてもよい。使用するのに好適なのは、付加重合性を持つエチレン性不飽和化合物であり、これらの化合物は放射線感受性組

成物中のポリマーバインダと相溶性がある。「相溶性がある」(compatible)という用語は個々の成分が放射線感受性組成物中に分子分散することができるか、または同じ屈折率をもつため濁らないこと、かつ時間が経つと分離する傾向がないことを意味する。

【0028】本発明の放射線感受性組成物は、末端エチレン性不飽和基を有し、かつ付加重合性を有する単一の化合物を含んで成るものであってもよいし、あるいは末端エチレン性不飽和基を有し、かつ付加重合性を有するそのような化合物を二種以上組み合わせてもよい。使用に好適なのはアクリル酸およびメタアクリル酸のエステル類である。

【0029】本発明の放射線感受性組成物のうち、付加重合性を有するエチレン性不飽和化合物の合計の重量比は0.5~50重量%、好ましくは0.5~30重量%、さらに好ましくは1~25重量%、特に好ましくは2~20重量%の範囲内である。

【0030】末端エチレン性不飽和基を有し、かつ付加重合性を有する好適な化合物としては、例えば、アリルメタアクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールAジメタアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジメタアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタアクリレート、t-ブチルアクリレート、t-ブチルアミノエチルメタアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート、デカメチレングリコールジアクリレート、ジアリルフタレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジヒドロキシシクロペンタジエニルアクリレート、ジヒドロキシシクロペンタジエニルメタアクリレート、ジヒドロキシリモネンジアクリレート、ジヒドロキシシクロペンタジエニルメタアクリレート、ジヒドロキシリモネンジメタアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジアクリレート、ジメチロールプロパントラアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ジビニルベンゼン、ドデカンジオールジアクリレート、ドデカンジオールジメタアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタアクリレート、ジ-n-ブチルフマレート、ジ-n-オクチルフマレート、グリセリルプロポキシトリアクリレート、ヘキサ-1,6-ジオールジアクリレート、ヘキサ-1,6-ジオールジメタアクリレート、ヘキサ-1-エン-6-オールアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、イソデシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタアクリレート、イソオクチルアクリレート、イタコン酸ビスアリルエステル、ラウリルアクリレート、ネオペ

ンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、ステアリルメタアクリレート、トリアリルシアヌレート、トリデシルアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、またはトリプロピレンジアクリレートが挙げられる。

【0031】本発明の放射線感受性組成物の好適な実施の形態には、少なくとも1種の一官能性または二官能性アクリレートもしくはメタアクリレートおよび少なくとも1種のオリゴ官能性アクリレートもしくはメタアクリレートの組み合わせが含まれる。オリゴ官能性アクリレートもしくはメタアクリレートは2または3以上のアクリレート基またはメタアクリレート基を含有する化合物である。

【0032】本発明で特に好適なのは、イソボルニルアクリレートとジペンタエリスリトールアクリレートの組み合わせである。本発明の放射線感受性組成物用にもっとも好ましいのはイソボルニルアクリレートと、オリゴ官能性アクリレートまたはメタアクリレートと、ホモポリマーのガラス転移温度が-40℃より低い、追加の一官能性アクリレートまたはメタアクリレートとの組み合わせである。

【0033】ホモポリマーのガラス転移温度が-40℃より低い、追加の一官能性アクリレートまたはメタアクリレートとしては、例えば、メトキシアクリレート、イソオクチルアクリレート、メタアクリル酸エステル13C、エチルトリグリコールメタアクリレート、トリデシルアクリレートおよびラウリルアクリレートが挙げられる。本発明の放射線感受性組成物中にはこれらのアクリレート類およびメタアクリレート類の1種またはおそらく数種が好ましくは0.5~12重量%の量で存在している。

【0034】化学線照射すると付加重合を開始することができる光重合開始剤または光重合開始系は本発明の放射線感受性組成物中に0.001~10重量%、好ましくは0.1~7重量%、さらに好ましくは0.2~5重量%、特に0.3~4重量%の量で導入される。もっとも好適な量は放射線感受性組成物の他の成分によっても影響を受けるので、この分野の専門家が一連の実験を行って決定するのがもっともよい。

【0035】そのような光重合開始剤または光重合開始系の例としては、ベンゾインまたはベンゾイン誘導体、例えばそのメチル、イソプロピル、n-ブチルまたはイソブチルエーテル、対称または非対称置換ベンジルアセタール類、例えばベンジルジメチルアセタールおよびベンジル-1-メチル-1-エチルアセタール、あるいはアシルアリールホスフィンオキサイド類、例えば2-メトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホ

スフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルエステル、あるいは2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸Na塩、あるいは置換および無置換キノン類、例えばエチルアントラキノン、ベンゾアントラキノン、ベンゾフェノンまたは4, 4'-ビス-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンが挙げられる。これらの化合物は個別にまたは混合して、および/または重合開始助剤と一緒に、例えばエチルアントラキノンと4, 4'-ビス-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテルとトリフェニルホスフィン、ジアシルホスフィンオキサイドとターシャリーアミン類、およびアシルアリアルホスフィンオキサイドとベンジルジメチルアセタールのような組み合わせを用いることができる。

【0036】本発明の放射線感受性組成物は1種または2種以上の助剤を含有して放射線感受性記録材料の特性プロフィール、従ってこの材料から製造されるフレキシ印刷用印刷版の特性プロフィールを特定の用途に適したものに変えてもよい。これらの添加剤は、主に、可塑剤、熱重合阻害剤、色剤、光互変添加剤、レリーフ構造改良剤、架橋剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、充填剤、ブラック剤、または離型剤である。それらの量は放射線感受性組成物の40重量%を超えてはならない。

【0037】可塑剤を使用するのは、例えば放射線感受性記録材料のある性質、例えば放射線感受性および加工性、および印刷版を調製した後のそれらの特性、例えば硬度および可撓性、を調整するためである。よく適しているのはポリマーバインダーと相溶性の可塑剤である。そのような可塑剤の例としては、合成オリゴマー類または樹脂類、例えばオリゴースチレン、スチレン-ブタジエンのオリゴマー性共重合体類、ポリイソブチレン、ポリブテン-1、1, 2-および1, 4-オリゴブタジエン、オリゴペンタジエン類、およびオリゴブテン-1、重量平均分子量300~25000のエチレン-プロピレンジエン・エラストマー類がある。ポリイソブテンを放射線感受性組成物に可塑剤として適用することは例えばWO93/15441に記載されている。これらの可塑剤は本発明の放射線感受性組成物に個別にまたは1種または2種以上の異なる可塑剤と組み合わせて用いることができる。

【0038】一つの好適な実施の形態においては、重量平均分子量500~25000のエチレン-プロピレンジエン・エラストマーが用いられるが、他の好適な実施の形態においては、重量平均分子量300~10000のポリブテン-1と重量平均分子量300~10000のポリブタジエン-1, 2の5:1~1:5の比率の組み合わせが用いられる。放射線感受性組成物に基づいて5~30重量%の量が可塑剤として好ましい。

【0039】熱重合阻害剤は一般に本発明の放射線感受性組成物に0.001~3重量%の量で添加される。熱

重合阻害剤自体は一般に化学線をほとんど吸収しないが、光重合開始剤および/または光重合開始系が吸収する。そのような阻害剤の例としては、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、β-ナフトール、フェノチアジンおよびニトロベンゼンが挙げられる。

【0040】色剤、顔料および/または光互変材料を本発明の放射線感受性組成物に2重量%以下の量で添加してもよい。それらは露光の際の特性の調整、同定、露光結果の直接制御または美観上の目的で作用する。そのような添加剤並びに熱重合剤の阻害剤についてのタイプと量の選択における前提要件は組成物全体の重合にすこしも干渉しないということである。本発明に適している材料の例としては、フェナジニウム-、フェノキサジニウム-、アクリジニウム-およびフェノチアジニウムのクラスの可溶性染料である。

【0041】放射線感受性材料は、本発明の放射線感受性組成物を含有する少なくとも1つの層を、該層用の担体、すなわち支持体とカバーフィルムとの間に備えて成る。

【0042】担体とカバーフィルムは市販のプラスチックフィルムから成っていてもよい。これらのプラスチックフィルムは例えばポリエチレンテレフタレートのようなポリエステルでできていてもよく、着色または無色でもよく、化学線に透明または不透明でもよい。上述の担体基板は例えば薄いアルミニウム板のようなシート材料であってもよい。

【0043】放射線感受性記録材料は放射線に感受性である層を1層または2層以上含有していてもよい。放射線感受性層を2層持つ放射線感受性記録材料の例が米国特許第5, 370, 968号公報に記載されている。異なるバインダーを放射線感受性記録材料の他の層に使用してもよく、これらの他の層も任意的に放射線感受性であってもよい。本発明のバインダーも放射線感受性記録材料の他の層にも使用することができる。

【0044】本発明の放射線感受性記録材料はいわゆる「二成分インク」と組み合わせて使用するのが好ましい。

【0045】本発明の放射線感受性記録材料から印刷版を調製するには一般に下記の工程を包含する。

【0046】a) 適当であるならば、230~450nm、特に300~450nmの波長の化学線で背面側に全面露光および/またはイメージ露光し；

b) 230~450nm、特に300~450nmの波長の化学線で前面側にイメージ領域の主露光(イメージ露光)をし；

c) イメージ露光した放射線感受性層の未露光領域の洗い落とし(現像)を適当な有機現像剤により行い、もしも存在するならば、カバー層をもこの工程で洗い落とし、

- d) 乾燥し；
 e) 任意的に最終露光をし；そして
 f) 任意的にこのようにして得られた印刷版の後露光をする。

【0047】 適当な有機現像剤の例としては、脂肪族または芳香族炭化水素類、例えば、*n*-ヘキサン、オクタン、石油エーテル、リグロイン、リモネンその他のテルペン類、トルエン、キシレン、エチルベンゼンまたはイソプロピルベンゼンあるいはそれらの溶剤の混合物；ケトン類、例えば、アセトンまたはメチルエチルケトン；エーテル類、例えば、ジ-*n*-ブチルエーテル；エステル類、例えば、エチルアセテート、エチルアセトアセテート；ハロゲン化脂肪族炭化水素類、例えば、メチレンクロライド、クロロホルム、トリクロロエタン、テトラクロロエチレン、ジクロロジフルオロエタン、またはこれらの溶剤の一種または数種を含有する混合物が挙げられる。これらの溶剤または溶剤混合物はさらに添加剤、例えば界面活性剤およびエタノール、*n*-ブタノール、イソプロパノール、*n*-ペンタノール、ベンジルアルコール、メタノールなどのアルコール類を含有していてもよい。

【0048】 一般に用いられている、印刷版の後処理方法には180～450nmの化学線への全面露光、可視光での後露光、またはハロゲン含有溶剤での処理がある。

【0049】 工程a) およびb) に対する化学線の適当な量（ドーズ）は文献記載の公知の方法を用いて決定することができる（例えば、“Technology of Flexoprinting”, COATING Publishers Thomas & Co., CH-9001 St. Gallen, 3rd edit. 1991および“Flexography, Principles and Practices”, by the foundation of Flexographic Technical Association Inc., New York, Fourth Edition, 1995 参照）。この量は一般に露光ユニットが決まれば特異的露光時間により調節する。

【0050】 一般にフレキソ印刷に用いる印刷版はレリーフ深さが0.1～7mmである。印刷版と放射線感受性記録媒体を用いたフレキソ印刷技術は、例えば、“Technology of Flexoprinting”, COATING Publishers Thomas & Co., CH-9001 St. Gallen, 3rd edit. 1991および“Flexography, Principles and Practices”, by the foundation of Flexographic Technical Association Inc., Ne

w York, Fourth Edition, 1995に記載されている。

【0051】 本発明の放射線感受性組成物の利点は、該組成物から放射線感受性記録材料が任意の所望の厚さで、かつ任意の所望のレリーフ深さで調製できることである。

【0052】 本発明のさらなる利点は、該組成物から調製した印刷版はUV-Cを用いた後処理露光に対して露光寛容度が高いことである。この後処理は一般に表面の粘着性を除去するために適用される。

【0053】

【実施例】

（実施例1） プラベンダーミキサーを用いて、本発明の式（1）のポリマーバインダ60重量部を140℃で可塑化した。ここで、式（1）において、 $n=1$, $m=0$, $x=2$, $z=2$ であり、重量平均分子量は94000、 A =ポリスチレン、全量18重量%； UD =ポリイソブレン、全量34重量%、および HD =ポリエチレン-ブチレン、全量48重量%である。このバインダはシェルケミカル社よりクラトン（Kraton（登録商標））TKG 101として市販されている。次いで、16重量部のポリブテン-1（分子量=950）および6重量部のポリブタジエン-1, 2（分子量=1000）を添加し、ポリマーバインダとともに混練りを上述の温度で続け、均質なメルトとした。引き続き、イソボルニルアクリレート13.4部、2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェノール0.6部、ベンジル- α , α -ジメチルケタール3部、ペンタエリスリチルトリアクリレート1部、ザホン-レッド（Zaphon-Red）3350.005部からなる式中の残りの成分の混合物を添加、混練りを30分間続けた。溶融した均質な混合物を放冷して放射線感受性組成物E21を得た。個々の成分の割合はすべて重量部である。

【0054】 この放射線感受性組成物を0.125mm厚のポリエステル箔とポリアミド塗布ポリエステル箔（カバー層）の間に挟み、140℃の加熱されたプラテンプレスにおいて2mmのスペーサを置いて、外圧を加えないで2分間圧縮する。引き続き、28kg/cm²の圧力を4分間加え、次いでサンプルをプレス内で上述の圧力で約55℃に冷却した。本発明の放射線感受性記録材料E A1はいつでも取り外しできる状態になった。

【0055】 放射線感受性記録材料V A1を比較のために調製した。これは、本発明のバインダの代わりに市販のポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体（クラトン（Kraton（登録商標））D1107、シェルケミカル社製）をバインダとして用いた以外はE A1と類似の手順で行った。

【0056】 （実施例2） 背面側露光と主露光の正確な時間を決定し、次いで実施例1からの放射線記録材料E A1およびV A1の全面露光に用いた。これらのサンプ

ルをさらに処理し、約3×3cmのサイズの小片をそれぞれから切り取り、秤量してからエステル含有印刷インク（ジークヴェルク ドルックファルベン社（Sigwerk Druckfarben GmbH & Co. KG; Siegburg）製カラー シリーズPV77）に6時間浸漬した。このインクをサンプルから吸着布で拭き取り、エチルアセテートで湿らせた布で残存する痕跡量を除去した。このサンプルをふたたび秤量し、相対的な重量増加を計算した。放射線感受性記録材料EA1から調製したサンプルは相対的膨潤度11%を示した。これに対して、適当な方法で、同じ層厚の印刷版を調製するための従来の市販の放射線感受性記録材料と同等の厚さに調製したサンプルでは相対膨潤度が23～31%であることが観察された。同様の方法で放射線感受性記録材料VA1から作製された対応するサンプルは相対重量増加が28%であった。

【0057】（実施例3）（放射線感受性層＋支持体の）層厚が2.84mmの印刷版を本発明の放射線記録材料EA1から調製し、市販のフレキソ印刷機を使用してエステル含有フレキソ印刷インク（ジークヴェルク 20 ドルックファルベン社（Sigwerk Druckf*

*arben GmbH & Co. KG; Siegburg）製カラー シリーズPV77）で印刷するのに用いた。ポリエステルフィルムを6000メートル印刷する間、印刷されたイメージの品質に悪い変化は起きなかった。従来の市販の印刷版は、膨潤度が大きすぎるため、相当する印刷インクで使用することができない。

【0058】（実施例4）実施例1に記載されたとおりに放射線感受性記録材料EA2を調製した。ただし、放射線感受性組成物にはイソボルニルアクリレート12.7部のみを導入し、トリデシルアクリレート0.7部を補充添加した（ホモポリマーのT_g=-75℃）。これにより、この記録材料から調製された印刷版の可撓性は、他の物理的、化学的性質に何ら悪い変化をもたらすことなく、所望の向上をみせる。

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、オゾン耐性が高く、エステル類を含有する印刷インク中で膨潤する程度が少ないことで特徴づけられるフレキソ印刷方法用印刷版が提供される。